

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP821 U.S. PRO  
09/996892  
11/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月 6日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-029890

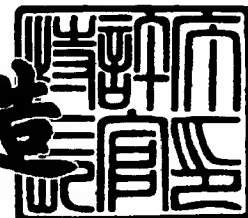
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092888

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00846

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501  
G03F 7/004 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 光本 知由

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岩戸 薫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小田 晃央

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 三宅 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、（A）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、（B）赤外線吸収剤及び（C）有機 4 級アンモニウム塩を含み、赤外レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けてなるポジ型平版印刷版原版。

【請求項 2】 前記（C）有機 4 級アンモニウム塩が、分子内にアリール基及びカルボニル基より選択される少なくともひとつの基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0 0 0 3】

赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する I R 染料等とを必須成分とし、I R 染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱により I R 染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平板印刷版を形成する。

しかしながら、このような赤外線レーザー用ポジ型平板印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によりわずかに表面状態が変動した場合にも、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があった。

## 【 0 0 0 4 】

このような問題は、赤外線レーザー用ポジ型平板印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平板印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平板印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

これに対し、赤外線レーザー用ポジ型平板印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザー用ポジ型平板印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、現像前の状態が不安定なものとなるのである。

## 【 0 0 0 5 】

耐現像性を向上させるための溶解抑制剤は種々提案されているが、露光により速やかに抑制効果を解除しうるものは少ない。露光部（非画像部）の現像性を低下させず未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性を上げる目的で、例えば、EP950517号には、シロキサン系の界面活性剤を用いる方法が提案されており、特開平10-26851号公報には、溶解抑制剤としてスルホン酸エステル類等を用いる方法が開示されている。これらは記録層画像部の耐現像性向上

にある程度寄与するものの、現像液の活性変動に係わらず鮮鋭で良好な画像形成を行いうるほどには、十分な未露光部と露光部との溶解性の差を達成しているとは言い難い。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、現像による画像形成時のラチチュード及び耐キズ性に優れ、優れた画質の画像を形成しうるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と同一層に溶解抑制剤として有機四級アンモニウム塩を共存させることにより、現像ラチチュードに優れる平版印刷版を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、（A）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、（B）赤外線吸収剤及び、（C）有機4級アンモニウム塩を含み、赤外レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けてなることを特徴とする。

ここで用いられる（C）有機4級アンモニウム塩として、分子内にアリール基及びカルボニル基より選択される少なくともひとつの基を有するものが、効果の観点から好ましい。

【 0 0 0 9 】

本発明の作用機構は明らかではないが、記録層において（A）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂（以下、適宜、アルカリ可溶性樹脂と称する）と（C）有機4級アンモニウム塩とを同一層に共存させることで、エネルギー的に安定な状態、即ち、両化合物間で相互作用が働いた状態で乾膜を形成する。未露光部では、この相互作用の形成によりアルカリ溶解抑制効果が得られるため、（A）アルカリ可溶性樹脂単独の場合に比較して、優れた耐アルカリ現像性を発現する。一方、

露光部においては、(C)有機4級アンモニウム塩は化学構造上、窒素カチオン周辺が立体構造的に込み入っており、(A)アルカリ可溶性樹脂との相互作用力そのものは比較的小さいため、赤外レーザの露光により(B)赤外線吸収剤が発熱した領域では、効率的に相互作用が解除される。加えて、用いられる(C)有機4級アンモニウム塩はそれ自体が低分子化合物であるため、相互作用が解除された状態では容易にアルカリ性水溶液に分散され、溶解促進性も得られる。このような理由により(C)有機4級アンモニウム塩を用いることで、アルカリ現像液に対する未露光部と露光部との溶解性の差異が大きく、現像液の濃度に係わらず良好な画像形成が可能となるものと推察される。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は記録層に(A)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、(B)赤外線吸収剤及び(C)有機4級アンモニウム塩を含有することを要する。以下に、記録層を構成する成分について順次説明する。

## 【0011】

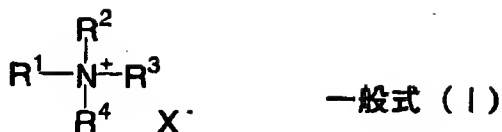
## 〔(C)有機4級アンモニウム塩〕

本発明で用いられる(C)有機4級アンモニウム塩には、特に制限はなく、公知の有機基を有する4級アンモニウム塩を適宜選択して用いることができる。本発明に好適な4級アンモニウム塩は、低分子量化合物であり、モノマー乃至オリゴマーである。なかでも、効果の観点から、有機基として、分子内にアリール基、カルボニル基の少なくともひとつを有するものが好ましく、さらに、アリール基、カルボニル基の双方を含むものが好ましい。

本発明で好適に用い得る有機4級アンモニウム塩化合物としては、下記一般式(I)で表されるものが挙げられる。

## 【0012】

【化1】



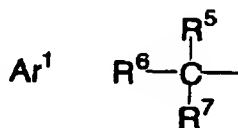
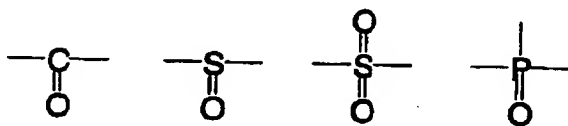
【0013】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子を1以上有する有機基であり、これらは互いに連結して環を形成していてもよい。

一般式 (I) で示される有機4級アンモニウム塩の好ましい態様として、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、のうち少なくともひとつが以下に示す部分構造を有する官能基である化合物が挙げられる。

【0014】

【化2】



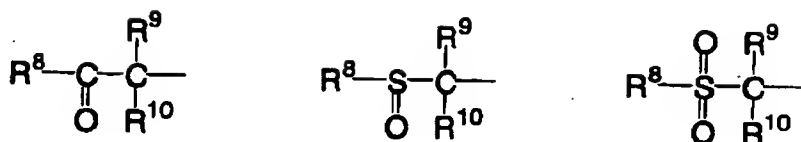
【0015】

式中、 $Ar^1$ はアリール基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子を1以上有する有機基を示し、これらのうち少なくとも2つは水素原子ではない有機基から選択される。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は互いに連結して環を形成していてもよい。

一般式 (I) で示される有機4級アンモニウム塩の他の好ましい態様として、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、のうち少なくともひとつが以下に示す官能基群 (A群と称する) から選択される化合物が挙げられる。

【0016】

## 【化3】



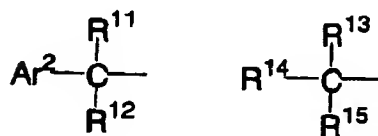
## 【0017】

式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子を1以上有する有機基を示し、これらのうち少なくとも2つは水素原子ではない有機基から選択される。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は互いに連結して環を形成していてもよい。

一般式(I)で示される有機4級アンモニウム塩のさらに好ましい態様として、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、のうち少なくともひとつが以下に示す官能基群(B群と称する)から選択される化合物が挙げられる。

## 【0018】

## 【化4】



## 【0019】

式中、 $\text{Ar}^2$ はアリール基を示し、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子を1以上有する有機基を示し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は互いに連結して環を形成していてもよい。 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子を1以上有する有機基を示し、これらのうち少なくとも1つが、非芳香族環状置換基であるか、又は、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ のうち隣接する2つが互いに連結して環を形成した態様である。

一般式(I)で示される有機4級アンモニウム塩の最も好ましい態様としては、前記A群の官能基中、 $\text{R}^8$ がアリール基である化合物、及び、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、のうち少なくとも2つが上記A群及びB群から選択される官能基である化合物が挙げられ、さらに好ましくは、A群より選択される官能基とB群より選択

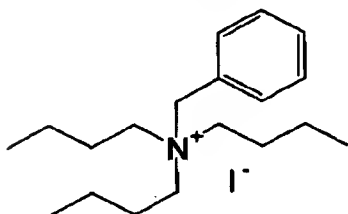
される官能基とをそれぞれ1つずつ有する化合物が挙げられる。

本発明に用い得る好ましい有機4級アンモニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

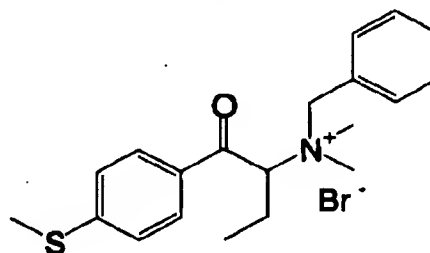
【0020】

【化5】

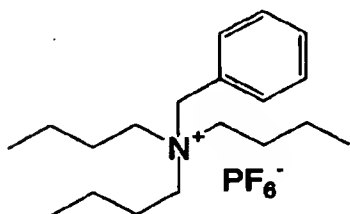
アンモニウム塩 (1)



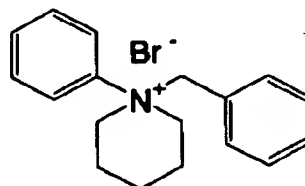
アンモニウム塩 (2)



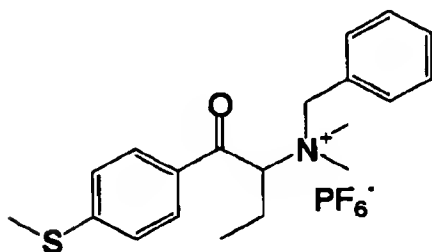
アンモニウム塩 (3)



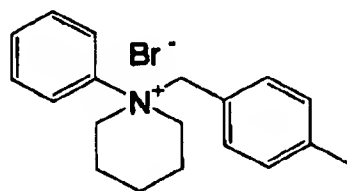
アンモニウム塩 (4)



アンモニウム塩 (5)



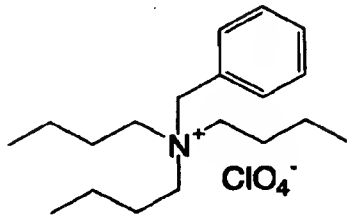
アンモニウム塩 (6)



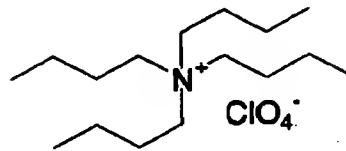
【0021】

【化 6】

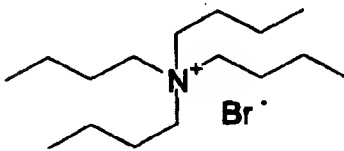
アンモニウム塩 (7)



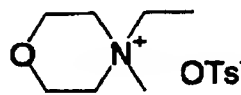
アンモニウム塩 (8)



アンモニウム塩 (9)



アンモニウム塩 (10)



【0022】

これらの (C) 有機4級アンモニウム塩はポジ型記録層の全固形分中、0.1～40重量%含有されることが好ましく、特に0.5～10重量%の範囲であることが好ましい。含有量が少なすぎると本発明の効果が得がたく、含有量が多すぎると併用するアルカリ可溶性樹脂の含有量が相対的に低下し、印刷時の耐磨耗性が低下する可能性がでてくる。

【0023】

〔(A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂〕

本発明で使用される水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としては、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1) フェノール性水酸基、(2) スルホンアミド基、(3) 活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。本発明に好適に使用しうるアルカリ可溶性高分子としては、例えば、以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

(1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノー

ルホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、2, 3-キシレノールホルムアルデヒド樹脂、2, 5-キシレノールホルムアルデヒド樹脂、3, 5-キシレノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (*m*-, *p*-, 又は *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂、フェノール/キシレノール混合ホルムアルデヒド樹脂、キシレノール/クレゾール (*m*-, *p*-, 又は *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂、或いは、フェノール/クレゾール/キシレノール混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂、ピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。

## 【0025】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

## 【0026】

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェ

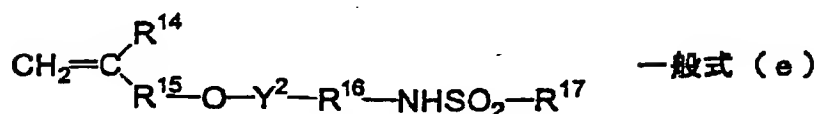
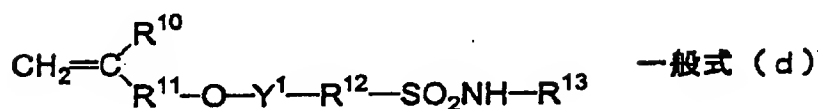
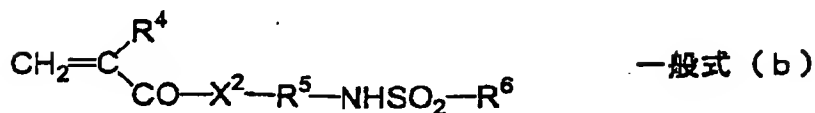
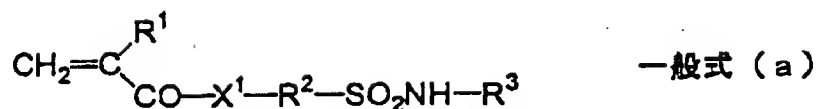
ニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

## 【0027】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO<sub>2</sub>-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(a)~一般式(e)で示される化合物が挙げられる。

## 【0028】

【化 7】



【0029】

式中、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7-$ を示す。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{16}$ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^{13}$ は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^{17}$ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1

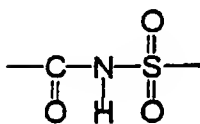
～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、それぞれ単結合又は $-CO-$ を表す。具体的には、 $m$ -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 $N-(p\text{-アミノスルホニルフェニル})$ メタクリルアミド、 $N-(p\text{-アミノスルホニルフェニル})$ アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0030】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表わされる活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

## 【0031】

## 【化8】



## 【0032】

このような化合物としては、具体的には、 $N-(p\text{-トルエンスルホニル})$ メタクリルアミド、 $N-(p\text{-トルエンスルホニル})$ アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0033】

本発明のアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましい。

また、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場

合には、これら成分の配合重量比は50：50から5：95の範囲にあることが好ましく、40：60から10：90の範囲にあることが特に好ましい。

#### 【0034】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

#### 【0035】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(m1)～(m12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシ

ルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0036】

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0037】

本発明においてアルカリ可溶性樹脂が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のも

のである。また、本発明においてアルカリ可溶性樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

#### 【0038】

これらアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、前記記録層全固形分中、30～99重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性樹脂の添加量が30重量%未満であると記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

#### 【0039】

##### 〔(B) 赤外線吸収剤〕

本発明において用いられる赤外線吸収剤としては、赤外光を吸収し熱を発生する物質であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料或いは赤外線吸収顔料として知られる種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。

顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

#### 【0040】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いても

よい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると記録層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

#### 【0041】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

#### 【0042】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料

、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

## 【0043】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。

## 【0044】

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、印刷版材料全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると記録層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に

添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料もしくは顔料と結着樹脂は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

## 【 0 0 4 5 】

## 〔その他の成分〕

本発明のポジ型記録層を形成するにあたっては、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)、特開平 5-158230 号公報に記載のジアソニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号、特開平 3-140140 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 339,049 号、同第 410,201 号、特開平 2-150848 号、特開平 2-296514 号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivel

lo et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、ジアソニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアソニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

#### 【0047】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- $\alpha$ -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

#### 【0048】

好適なキノンジアジド類としては $\alpha$ -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 $\alpha$ -キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、 $\alpha$ -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける

。本発明に用いられるオーキノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたオーキノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

#### 【0049】

さらにナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なオーキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

#### 【0050】

オーキノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1～5.0重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

## 【 0 0 5 1 】

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。  
本発明の添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。

## 【 0 0 5 3 】

また、本発明に係る記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広

げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

#### 【0054】

本発明における記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げる事ができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-584

40号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

## 【0055】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

## 【0056】

本発明の平版印刷版原版の記録層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチル

アセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

#### 【0057】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光性層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

#### 【0058】

本発明の平版印刷版原版の記録層の構成は、単層であっても、多層構造であってもよい。即ち、支持体上に形成する記録層は、上述した（A）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、（B）赤外線吸収剤及び（C）有機4級アンモニウム塩を含む本発明に係るポジ型記録層1層のみからなる記録層であってもよく、また、他の層と積層してなる2層以上の記録層であってもよい。記録層の層構成は任意であり、例えば、（A）水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、（B）赤外線吸収剤及び（C）有機4級アンモニウム塩を含むポジ型記録層を2層以上積層した記録層、本発明に係るポジ型記録層と公知の他の記録層とを積層した記録層、或いは、層自体は赤外線レーザに感応しない、赤外線吸収剤などを含まない（A）水不溶

性且つアルカリ可溶性樹脂を主成分とする層等と積層した記録層とすることもできる。

複数の層構成を有する記録層においては、いずれの構成をとる場合にも、本発明に係るポジ型記録層が良好な現像ラチチュードを達成しうる特性を有することから、本発明に係るポジ型記録層を記録層中の最上層とすることが好ましい。

記録層を多層構造とする場合、各層の塗布量は、目的とする特性に応じて適宜選択できるが、一般的には、例えば2層構造をとる場合には、上層の塗布量は $0.05 \sim 5 \text{ g/cm}^2$ の範囲、下層の塗布量は $0.5 \sim 5 \text{ g/cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0059】

本発明においては、(C)有機4級アンモニウム塩が(A)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液溶解抑制剤として機能するため、記録層において、表面に近い部分にこのような(C)有機4級アンモニウム塩を多く含み、深部では少ないという濃度傾斜を持たせることも好ましい態様である。このような構成を実現する手段として、例えば、本発明に係るポジ型記録層を2層以上配置し、上部の層には溶解抑制剤としての(C)有機4級アンモニウム塩を多く配合し、下部の記録層に含まれる(C)有機4級アンモニウム塩を少なくするという手段をとることもできる。

また、一般的なポジ型記録層や(A)水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を主成分とする赤外線感応性を有しない層の上層に本発明に係るポジ型記録層を設けた場合においても、上部の記録層が未露光部においてアルカリ現像液の浸透抑制層として機能するため、下部にどのような記録層を設ける場合でも、本発明の効果である良好なラチチュードを実現できる。

#### 【0060】

##### 〔支持体〕

本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸

セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

#### 【0061】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様

に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【 0 0 6 2 】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホス

ホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0064】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が $2 \text{ mg/m}^2$ よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 $200 \text{ mg/m}^2$ より大きくても同様である。

## 【0065】

上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライ

ドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また g 線、i 線、Deep-U V 光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、Kr Fエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

#### 【0066】

本発明の画像形成材料の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られているアルカリ水溶液が使用できる。これらには、ケイ酸アルカリを用い、二酸化ケイ素を含有する、所謂、「シリケート現像液」と、非還元糖と、塩基とからなり、実質上、二酸化ケイ素を含有しない「非シリケート現像液」がある。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。

アルカリ水溶液としては、特に pH 12.5 ~ 13.5 のものが好ましい。

本発明の画像形成材料の現像工程においては、前記現像液のいずれも適用することができるが、現像ラチチュード向上の観点からは、非シリケート現像液を用いることが好ましい。

塩基及び緩衝作用を有する有機化合物を主成分とする「非シリケート現像液」と無機化合物を主成分とする「シリケート現像液」とでは感光層へ作用が異なると考えられる。本発明の平版印刷版原版が特に非シリケート現像による場合に、優れた効果を発現する機構について以下に説明する。本発明の平版印刷版原版の感熱層では、未露光部においては、感熱層を構成するアルカリ可溶性樹脂及び有機4級アンモニウム塩と現像液中の有機化合物の塩とが主に水素結合などの相互作用を形成することにより、現像液に対してより強い溶解抑制効果を発現し、高活性の現像液に対しても耐アルカリ性向上効果を有することになる。同様に、表面に形成された傷によるダメージも現像抑制効果により防止することが可能になる。一方、露光部においては、上記の相互作用は発現し難く、発現しても溶解抑制効果は少なく、現像液に対して十分な溶解性を示す。

さらに、上述の有機化合物塩の効果は、赤外線レーザー対応の感熱層の場合に、露光部の支持体に近い部分において、支持体への熱拡散により溶解抑制作用の解除が充分に行われず、溶解性が表面近傍に比較して低くなるため、特に、感熱層の表面近傍においてアルカリ可溶性樹脂及び有機4級アンモニウム塩化合物の濃度を高めた場合に、より顕著に発現される。

## 【0067】

本発明に使用しうる現像液の詳細について以下に説明する。まず、「シリケート現像液」について述べる。前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等のアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウム等が挙げられる。

前記ケイ酸アルカリは、1種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

前記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ とアルカリ酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ （Mは、アルカリ金属又はアンモニウム基を表す。）との混合比率、及び濃度の調整により、現像性を容易に調節することができ、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ とアルカリ酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ との混合比率（ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ：モル比）が0.5～3.0のものが好ましく、1.0～2.0のものがより好ましい。

前記 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が、0.5未満であると、アルカリ強度が強くなっていくため、平版印刷用原版の支持体として汎用のアルミニウム板等をエッチングしてしまうといった弊害を生ずることがあり、3.0を超えると、現像性が低下することがある。

## 【0068】

また、現像液中のケイ酸アルカリの濃度としては、アルカリ水溶液の重量に対して1～10重量%が好ましく、3～8重量%がより好ましく、4～7重量%が最も好ましい。

前記濃度が、1重量%未満であると、現像性、処理能力が低下することがあり、10重量%を超えると、沈殿や結晶を生成しやすくなり、さらに廃液時の中和

の際にゲル化しやすくなり、廃液処理に支障をきたすことがある。

【0069】

次に、「非シリケート現像液」について説明する。この現像液は、前記したように、非還元糖と塩基とからなるものであり、ここで、非還元糖とは、遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために、還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士が結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明においては、これらのいずれも好適に用いることができる。

【0070】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。

前記糖アルコールとしては、例えば、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-アンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。

さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることもできる。

【0071】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

【0072】

前記ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。

前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、

リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。

さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げる事ができる。

これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。

#### 【0073】

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。

また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

#### 【0074】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウ

ム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【 0 0 7 5 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 0 7 6 】

本発明の平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 2 - 1 3 2 9 3 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 5 9 - 1 7 4 8 4 2 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【 0 0 7 7 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、

バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

#### 【 0 0 7 8 】

整面液の塗布量は一般に  $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$  (乾燥重量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: 「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で  $1 \sim 20$  分の範囲が好ましい。

#### 【 0 0 7 9 】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【 0 0 8 0 】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

##### 〔基板の作製〕

厚み  $0.3 \text{ mm}$  のアルミニウム板 (材質 1 0 5 0) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと  $400$  メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を  $45^\circ\text{C}$  の  $25\%$  水酸化ナト

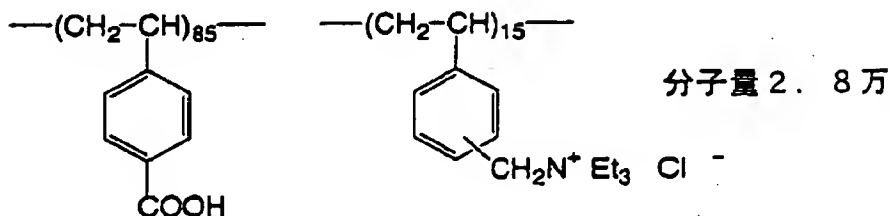
リウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3\text{ g/m}^2$ であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度 $15\text{ A/dm}^2$ で $3\text{ g/m}^2$ の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で $30^\circ\text{C}$ で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を $80^\circ\text{C}$ で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は $15\text{ mg/m}^2$ であった。

〔下塗り液〕

・ 下記化合物	0.3 g
・ メタノール	100 g
・ 水	1 g

【0081】

〔化9〕



【0082】

(実施例1)

得られた基板に以下の感光液1を塗布量が $1.0\text{ g/m}^2$ になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して $140^\circ\text{C}$ で50秒間乾燥し、平版印刷版原版1を得た。

【0083】

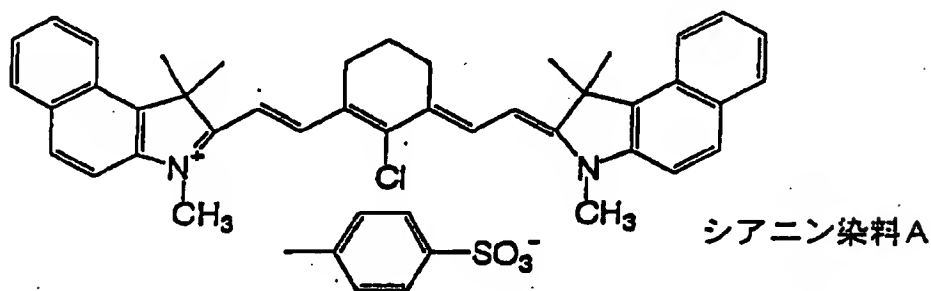
〔感光液1〕

アンモニウム塩(1)	0.04 g
m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量	

3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.474 g
特開平11-288093記載の特定の共重合体1	2.37 g
シアニン染料A (下記構造)	0.155 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.03 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.19 g
エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ- $\beta$ -ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.05 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF176PF、大日本インキ化学工業(株)製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックMCF-312、大日本インキ化学工業(株)製)	0.05 g
パラトルエンスルホン酸	0.008 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
ステアリン酸ドデシル	0.06 g
$\gamma$ -ブチラクトン	13 g
メチルエチルケトン	24 g
1-メトキシ-2-プロパノール	11 g

【0084】

【化10】



【0085】

(実施例2)

得られた基板に以下の感光液2を塗布量が $1.6 \text{ g/m}^2$ になるよう塗布した

のち、実施例 1 と同様の条件で乾燥し、平版印刷版原版 2 を得た。

〔感光液 2〕

アンモニウム塩 (1)	0.025 g
m, p-クレゾールノボラック (m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 5000、未反応クレゾール 0.5 重量% 含有)	2.25 g
シアニン染料 A	0.105 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.03 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.10 g
エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシ-β- ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.063 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック F176PF、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック MCF-312、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.13 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.08 g
メチルエチルケトン	16 g
1-メトキシ-2-プロパノール	10 g

【0086】

(実施例 3)

実施例 1 で用いた支持体に以下の感光液 3-A を、乾燥後の塗布量が  $0.85 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した後、タバイ社製 PERFECT OVEN PH 200 にて Wind Control を 7 に設定して  $140^\circ\text{C}$  で 50 秒間乾燥した。続いて乾燥後の塗布量が  $0.15 \text{ g/m}^2$  となるように感光液 3-B を塗布し、タバイ社製 PERFECT OVEN PH 200 にて Wind Control を 7 に設定して  $120^\circ\text{C}$  で 60 秒間乾燥し、平版印刷版原版 3 を得た。

〔感光液 3-A〕

m, p-クレゾールノボラック (m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 5000、未反応クレゾール 0.5 重量% 含有)	0.237 g
---	---------

特開平 11-288093 記載の特定の共重合体	2.37 g
シアニン染料 A	0.10 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.01 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.19 g
エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシ-β- ナフタレンスルホン酸にした化合物	0.05 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-176PF、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック MCF-312、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05 g
p-トルエンスルホン酸	0.008 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.06 g
γ-ブチラクトン	13 g
メチルエチルケトン	24 g
1-メトキシ-2-プロパノール	11 g
【0087】	
〔感光液 3-B〕	
アンモニウム塩 (1)	0.1 g
m, p-クレゾールノボラック (m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 5000、未反応クレゾール 0.5 重量% 含有)	0.237 g
シアニン染料 A	0.025 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.01 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-176PF、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤 (メガファック MCF-312、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.003 g

ステアリン酸ドデシル	0.03 g
メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

【0088】

(実施例4)

実施例1で用いた支持体に上記感光液3-Aを、乾燥後の塗布量が $0.85\text{ g/m}^2$ となるように塗布した後、タバイ社製PERFECT OVEN PH200にてWindControlを7に設定して $140^\circ\text{C}$ で50秒間乾燥した。続いて乾燥後の塗布量が $0.15\text{ g/m}^2$ となるように以下の感光液4を塗布し、タバイ社製PERFECT OVEN PH200にてWindControlを7に設定して $120^\circ\text{C}$ で60秒間乾燥し、平版印刷版原版4を得た。

〔感光液4〕

アンモニウム塩(1)	0.035 g
m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量5000、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.237 g
シアニン染料A	0.025 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.01 g
フッ素系界面活性剤(メガファックF-176PF、大日本インキ化学工業(株)製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤(メガファックMCF-312、大日本インキ化学工業(株)製)	0.05 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.003 g
ステアリン酸ドデシル	0.03 g
メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

【0089】

(実施例5)

実施例1で用いた支持体に上記感光液3-Aを、乾燥後の塗布量が $0.85\text{ g}$

$\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、タバイ社製 PERFECT OVEN PH200にてWindControlを7に設定して140℃で50秒間乾燥した。続いて乾燥後の塗布量が $0.15 \text{ g}/\text{m}^2$ となるように以下の感光液5を塗布し、タバイ社製 PERFECT OVEN PH200にてWindControlを7に設定して120℃で60秒間乾燥し、平版印刷版原版5を得た。

## 〔感光液5〕

アンモニウム塩 (2)	0.017 g
m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量5000、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.237 g
シアニン染料A	0.025 g
2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	
ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.01 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-176PF、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.035 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックMCF-312、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05 g
ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.003 g
ステアリン酸ドデシル	0.03 g
メチルエチルケトン	15 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

## 【0090】

## (実施例6～14)

前記実施例4の感光液4において、アンモニウム塩(1)の代わりに下記表1に示すアンモニウム塩を用いた以外は平版印刷版原版4の作成と同様な手順で、平版印刷版原版6～14を作成した。

## 【0091】

【表 1】

	有機4級アンモニウム塩
平版印刷版原版6	アンモニウム塩(3)
平版印刷版原版7	アンモニウム塩(4)
平版印刷版原版8	アンモニウム塩(2)
平版印刷版原版9	アンモニウム塩(5)
平版印刷版原版10	アンモニウム塩(6)
平版印刷版原版11	アンモニウム塩(7)
平版印刷版原版12	アンモニウム塩(8)
平版印刷版原版13	アンモニウム塩(9)
平版印刷版原版14	アンモニウム塩(10)

【0092】

(実施例15～17)

前記実施例1の感光液1において、アンモニウム塩(1)の代わりに下記表2に示すアンモニウム塩を用いた以外は平版印刷版原版4の作成と同様な手順で、平版印刷版原版15～17を作成した。

【0093】

【表 2】

	有機4級アンモニウム塩
平版印刷版原版15	臭化テトラメチルアンモニウム
平版印刷版原版16	臭化テトラエチルアンモニウム
平版印刷版原版17	臭化テトラプロピルアンモニウム

【0094】

(比較例1)

実施例1の感光液1において、アンモニウム塩(1)を添加しなかった以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版18を得た。

【0095】

(比較例 2)

実施例 2 の感光液 2 において、アンモニウム塩 (1) を添加しなかった以外は実施例 2 と同様にして、平版印刷版原版 1 9 を得た。

【 0 0 9 6 】

(比較例 3)

実施例 3 の感光液 3 - B において、アンモニウム塩 (1) を添加しなかった以外は実施例 3 と同様にして、平版印刷版原版 2 0 を得た。

【 0 0 9 7 】

[平版印刷版原版の評価]

[耐キズ性能テスト (1)]

得られた本発明の平版印刷版原版 1 ~ 1 4 及び比較例の平版印刷版原版 1 5 ~ 1 7 をロータリー・アブレーション・テスター (TOYOSEIKI 社製) を用い、250 g の加重下、アブレーザフェルト CS 5 で 3 0 回摩擦した。

その後、富士写真フイルム (株) 製現像液 DT-1 もしくは DP-4 (1 : 8 で水道水希釈したもの) を富士写真フイルム製 PS プロセッサ 9 0 0 H に仕込み、液温 3 0 度、現像時間 1 2 秒にて現像した。なお、ガム液として FP-2 W (1 : 1 で水道水希釈したもの) を使用した。

なお、現像液 DT-1 は所謂非シリケート現像液であり、DP-4 はシリケート含有現像液である。

【 0 0 9 8 】

耐キズ性の評価は以下の基準により行った。結果を下記表 3 に示す。通常、この条件で耐キズ性に問題がないものは、実用上の性能を満たしているといえる。

○ : 摩擦した部分の感光膜の光学濃度が非摩擦部と比べて変化しなかったもの

× : 摩擦した部分の感光膜の光学濃度が非摩擦部に比べて大幅に低下したもの

【 0 0 9 9 】

[耐キズ性能テスト (2)]

得られた平版印刷版原版を連続加重式引掻強度試験機 TYPE-HEIDON-1 8 (新東科学株式会社製) を用い、R = 0.4 mm のダイヤ針、引掻速度 5 0 mm / 秒の条件下で、加重を変化させて引掻キズをつけた。

その後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-1もしくはDP-4（1：8で水道水希釈したもの）を富士写真フイルム製PSプロセッサ-900Hに仕込み、液温30度、現像時間12秒にて現像した。なおガム液としてFP-2W（1：1で水道水希釈したもの）を使用した。現像後の版を目視で評価しキズがついていない最大加重量（g）を引掻キズ強度とした。結果を下記表3に示す。

通常、最大荷重量5g以上で実用上問題のないレベルであり、10g以上で耐キズ性に極めて優れ、過酷な取り扱いにも耐えるものといえる。

### 【0100】

#### 〔現像ラチチュード評価（1）〕

得られた本発明の平版印刷版原版1～17及び比較例の平版印刷版原版18～20をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを赤外線レーザーで画像状に描き込みを行った。

その後、富士写真フイルム（株）製現像液DT-1もしくはDP-4（1：8で水道水希釈したもの）を富士写真フイルム製PSプロセッサ-900Hに仕込み、液温30度、現像時間12秒にて現像した。なおガム液としてFP-2W（1：1で水道水希釈したもの）を使用した。この現像条件ではいずれの平版も露光部の現像性は良好であった。

次に現像液が濃縮した条件を想定し、上記現像液の希釈度を（1：7で水道水希釈したもの）に変更し、液温30度、現像時間12秒にて同様に露光した平版印刷版を現像した。通常、この条件で現像性に問題がないものは、実用上の性能を満たしているといえる。

現像後の平版印刷版において記録層非露光部の光学濃度低下を目視評価することにより、濃縮された現像液における画像形成性を以下の基準で判定した。結果を下記表3に示す。

なお、濃度低下が認められなかったものは、より高い活性の現像液に対し、画像部が溶出されなかったことを示しており、現像液の活性に対するラチチュードが広いといえる。

○：濃度低下が観測されなかったもの

×：濃度低下が観測されたもの

【0101】

【表 3】

		現像液	耐キズ性テスト (1)	耐キズ性テスト (2)	現像ラチチュード 評価(1)
実施例1	平版印刷版原版1	DT-1	○	10g	○
	平版印刷版原版1	DP-4	○	5g	○
実施例2	平版印刷版原版2	DT-1	○	10g	○
実施例3	平版印刷版原版3	DT-1	○	20g	○
実施例4	平版印刷版原版4	DT-1	○	15g	○
実施例5	平版印刷版原版5	DT-1	○	10g	○
	平版印刷版原版5	DP-4	○	5g	○
実施例6	平版印刷版原版6	DT-1	○	15g	○
実施例7	平版印刷版原版7	DT-1	○	15g	○
実施例8	平版印刷版原版8	DT-1	○	20g	○
実施例9	平版印刷版原版9	DT-1	○	20g	○
実施例10	平版印刷版原版10	DT-1	○	15g	○
実施例11	平版印刷版原版11	DT-1	○	15g	○
実施例12	平版印刷版原版12	DT-1	○	5g	○
実施例13	平版印刷版原版13	DT-1	○	5g	○
実施例14	平版印刷版原版14	DT-1	○	5g	○
実施例15	平版印刷版原版15	DT-1	○	5g	○
実施例16	平版印刷版原版16	DT-1	○	5g	○
実施例17	平版印刷版原版17	DT-1	○	5g	○
比較例1	平版印刷版原版18	DP-4	×	5g未満	×
比較例2	平版印刷版原版19	DT-1	×	5g未満	×
比較例3	平版印刷版原版20	DT-1	×	5g未満	×

【0102】

表3に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、比較例に比べ、耐キズ性に優れ、且つ、高濃度の現像液を用いた場合においても画像部の濃度低下が見られないことから、良好な現像ラチチュードを示すことがわかった。

【0103】

〔現像ラチチュード評価(2)〕

次に、現像液が濃縮したより過酷な条件を想定し、同様の評価を行った。

得られた本発明の平版印刷版原版 1 ～ 1 4 及び比較例の平版印刷版原版 1 5 ～ 1 7 を C r e o 社製 T r e n d s e t t e r にてビーム強度 9 w、ドラム回転速度 1 5 0 r p m でテストパターンを赤外線レーザーで画像状に描き込みを行った。

次に、富士写真フイルム（株）製現像液 D T - 1 もしくは D P - 4 （ 1 : 6 で水道水希釈したもの）を富士写真フイルム製 P S プロセッサ 9 0 0 H に仕込み、液温 3 0 度、現像時間 1 2 秒にて現像した。

上記同様、現像後の平版印刷版において記録層非露光部の光学濃度低下を目視評価することにより、より高濃度の現像液における画像形成性を以下の基準で判定した。結果を下記表 4 に示す。なお、表 4 には、現像ラチチュード評価（1）の結果も表記した。

なお、濃度低下が認められなかったものは、より高い活性の現像液に対し、画像部が溶出されなかったことを示しており、現像液の活性に対するラチチュードが極めて広いといえる。

○：濃度低下が観測されなかったもの

△：目視で検知できる若干の濃度低下が観測されたもの

×：明らかな濃度低下が観測されたもの

【 0 1 0 4 】

【表 4】

		現像液	現像ラチチュード 評価(2)	現像ラチチュード 評価(1)
実施例1	平版印刷版原版1	DT-1	○	○
	平版印刷版原版1	DP-4	△	○
実施例2	平版印刷版原版2	DT-1	△	○
実施例3	平版印刷版原版3	DT-1	○	○
実施例4	平版印刷版原版4	DT-1	○	○
実施例5	平版印刷版原版5	DT-1	○	○
	平版印刷版原版5	DP-4	△	○
実施例6	平版印刷版原版6	DT-1	○	○
実施例7	平版印刷版原版7	DT-1	○	○
実施例8	平版印刷版原版8	DT-1	○	○
実施例9	平版印刷版原版9	DT-1	○	○
実施例10	平版印刷版原版10	DT-1	○	○
実施例11	平版印刷版原版11	DT-1	○	○
実施例12	平版印刷版原版12	DT-1	△	○
実施例13	平版印刷版原版13	DT-1	△	○
実施例14	平版印刷版原版14	DT-1	△	○
実施例15	平版印刷版原版15	DT-1	△	○
実施例16	平版印刷版原版16	DT-1	△	○
実施例17	平版印刷版原版17	DT-1	△	○
比較例1	平版印刷版原版18	DP-4	×	×
比較例2	平版印刷版原版19	DT-1	×	×
比較例3	平版印刷版原版20	DT-1	×	×

【0105】

表4及び前記表3に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、特に非シリケート現像液を用いて現像を行なった場合に、耐キズ性、現像ラチチュードともにその効果が著しいことがわかった。また、これらの結果より、本発明の平版印刷版原版の中でも、記録層にアリール基、カルボニル基を有する有機4級アンモ

ニウム塩を用いたもの、多層構造の記録層構成であって上層に有機４級アンモニウム塩を多く含むものが、特に効果に優れていることが確認された。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、現像による画像形成時のラチチュードに優れ、耐キズ性に優れるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像による画像形成時のラチチュード及び耐キズ性に優れ、優れた画質の画像を形成しうるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A) 水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂、(B) 赤外線吸収剤及び(C) 有機4級アンモニウム塩を含み、赤外レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を設けてなることを特徴とする。この(C) 有機4級アンモニウム塩としては、分子内にアリール基及びカルボニル基より選択される少なくともひとつの基を有する化合物が好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社